

**Beschreibung****Halbleitendes Band und Verwendung davon**

5 Die Erfindung betrifft ein halbleitendes Band, insbesondere eines, das zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren geeignet ist.

Bei Hochspannungstransformatoren sind die aus aufeinander gestapelten Einzelblechen bestehenden Jochs mit einem isolierenden Band, das auch als Wickelband bezeichnet wird, bandagiert. Im Betrieb ergibt sich ein Potentialsprung zwischen dem elektrisch leitfähigen Joch und dem isolierenden Wickelband. Der maximale Wert der elektrischen Spannung wird von der korrespondierenden Durchschlagsfeldstärke der Luft bestimmt. Wird diese überschritten, treten Glimm- und Gleitentladungen, die die Isolierung zerstören können, auf. Das versucht man zu vermeiden, indem vor dem Bandagieren mit dem Isolierband zunächst eine halbleitende Zwischenschicht in Form eines Wickelbandes als Potentialausgleich auf das Joch aufgebracht wird.

Bekannt sind solche Bänder aus Epoxidharz, bevorzugt aus einem Epoxidharz, das erst bei erhöhter Temperatur härtet, in das Ruß eingearbeitet ist. Mit diesem Epoxidharz werden Glasgewebebänder imprägniert und daraus die Bänder hergestellt.

Der elektrische Widerstand der Bänder wird über die Menge an eingearbeitetem Ruß eingestellt. Problematisch ist jedoch, dass in dem für diese Anwendung interessanten Bereich eine kleine Zu- oder Abgabe von Ruß die Leitfähigkeit/den elektrischen Widerstand des Bandes um mehrere Zehnerpotenzen verändert. Damit wird die Zuverlässigkeit bei der Herstellung stark erschwert. Die gewünschte Leitfähigkeit liegt im Bereich von  $10^3$  bis  $10^6$   $\Omega\text{cm}$ , die bei ca. 21,5 - 23% Rußgehalt im Epoxidharz erhalten wird. Im Bereich zwischen 15% und 25% Rußgehalt fällt der spezifische elektrische Widerstand des

resultierenden Epoxidharzes von  $10^{14}$   $\Omega\text{cm}$  auf  $10^1$   $\Omega\text{cm}$ , so dass es große Probleme bei der Reproduzierbarkeit der eingestellten und gewünschten Leitfähigkeit gibt.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Material für ein halbleitendes Band, das als Wickelband einsetzbar ist, zur Verfügung zu stellen, das den mechanischen Anforderungen für die Anwendung an einem Hochspannungstransformator genügt, gleichzeitig einen gut reproduzierbaren Oberflächenwiderstand im Bereich von 1 – 100 kOhm/square und eine möglichst geringe Streuung der elektrischen Eigenschaften entlang des Bandes hat.

10

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe wird durch die unabhangigen und abhängigen Ansprüche, sowie durch die Beschreibung und die darin enthaltenen Beispielen angegeben und unter Schutz gestellt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Band aus einem Gewebematerial, welches mit einem füllstoffhaltigen Bindemittel imprägniert ist, wobei der Füllstoff im überperkolierten Zustand im Bindemittel einen Oberflächenwiderstand im Bereich 1 – 100 kOhm/square bewirkt. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung eine Verwendung des Bandes als Wickelband in elektrischen Maschinen, insbesondere Hochspannungsmaschinen, Transformatoren, Drosseln und zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren.

Der Füllstoff wird demnach so gewählt, dass die Konzentration im überperkolierten Zustand in der gewebeverstärkten Kunststoffmatrix mit einem elektrischen Oberflächenwiderstand im Bereich von Bereich 1 – 100 kOhm/square korrespondiert. Dadurch kann die Füllstoffzugabe auch in gewissen, für die Massenfertigung und im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit akzeptablen, Grenzen variieren, ohne dass der Wert des Widerstands den gewünschten und definierten Bereich verlässt.

Überperkoliert bedeutet hier, dass bei weiterer Füllstoffzuge-  
gabe keine gravierende Änderung im Widerstandsverhalten auf-  
tritt, da bereits so viele Kontakte zwischen den leitfähigen  
Partikeln bestehen, dass sich eine weitere Konzentrationser-  
höhung kaum noch auf den elektrischen Widerstand auswirkt.  
5

Vorteilhafterweise ist der Füllstoff mit einer Schicht aus  
einem Antimon-Zinn-Mischoxid überzogen, insbesondere mit ei-  
ner Antimon dotierten Zinn-Oxid-Schicht. Durch den Antimonan-  
teil im Mischoxid, die Schichtdicke des Mischoxids und durch  
die Korngröße und Form der Füllstoffe kann dessen Leitfähig-  
keitsniveau eingestellt werden. Es können auch Füllstoffe aus  
Antimon-Zinn-Oxid verwendet werden.  
10

15 Insbesondere werden Beschichtungen und/oder Coatings gewählt,  
deren Dicke im Bereich eines nm bis einiger hundert  $\mu\text{m}$ , be-  
sonders bevorzugt im Bereich von 5nm bis 20 $\mu\text{m}$ , oder 50nm bis  
7 $\mu\text{m}$  etc... liegt.

20 Es kommen alle bekannten anorganischen und/oder mineralischen  
Füllstoffe zum Einsatz, wie Kalium-Titanat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund),  
Kreide, Talk, Bariumsulfat,  $\text{SiO}_2$  (Quarz), Quarzgutmehl, Kao-  
lin, Titandioxid, allgemein Titanate, Glimmer und ähnliches.  
In Frage kommen auch Füllstoffe, die vor der Beschichtung mit  
25 Antimon-Zinn-Oxid mit einer anderen Schicht, z.B.  $\text{SiO}_2$  über-  
zogen wurden.

Bevorzugt wird der Füllstoff in einer Menge von 20 bis 50-  
Gew%, insbesondere bevorzugt von 22 bis 45-Gew%, bezogen auf  
30 den Feststoffanteil im Bindemittel, zugegeben.

Das Verhältnis der Antimon zur Zinn-Komponente im Mischoxid  
kann in weiten Grenzen variieren, in der Regel wird der Anti-  
monanteil geringer als der Zinnanteil sein, also Anti-  
35 monoxid<50% und Zinnoxid>50% im Mischoxid. Bevorzugt wird der  
Antimonanteil kleiner/gleich 30% und der Zinnanteil grö-  
ßer/gleich 70% sein.

Die Partikelgröße des Füllstoffs liegt bevorzugt im Bereich (durchschnittliche Partikelgröße <15 µm). Die Partikelform des Füllstoffes ist bevorzugt splittrig und/oder plättchenförmig und/oder whiskerförmig.

Nach der Erfindung kann jedoch der beschichtete Füllstoff und die Beschichtung beliebig gewählt werden.

10 Die mit Antimon dotierte Zinn-Oxid-Schicht wird vorteilhaft-  
erweise entweder durch Beschichtung der Füllstoffe mit einer  
organischen Antimon-Zinn-Verbindung, die anschließend ther-  
misches calciniert wird oder durch Einbringen einer hydroli-  
sierbaren Antimon- und Zinnverbindung in eine wässrige Füll-  
15 stoffdispersion auf den Füllstoff aufgebracht. Die so be-  
schichteten Füllstoffe sind kommerziell erhältlich.

Als Gewebematerial kommen sowohl Glasgewebe als auch Gewebe aus organischen Fasern in Betracht. Üblicherweise werden organische Gewebe aus Aramidfasern und/oder Polyesterfasern verwendet. Soweit sie mit den Anforderungen an Isoliermaterialien für z.B. Hochspannungstransformatoren kompatibel sind, lassen sich auch andere organische Gewebetypen, beispielsweise auf Basis von Polypropylen und/oder fluorierten Polymeren, einsetzen. Um beispielsweise bei der Verwendung des Bandes als Wickelband den Auftrag auf die Wicklung möglichst gering zu halten, werden üblicherweise Gewebetypen mit einem Flächengewicht von 30 bis 1000 g/m<sup>2</sup> eingesetzt.

30 Als Bindemittel kommen prinzipiell verschiedenste Reaktions-  
harze infrage, wie beispielsweise Alkydharze, Polyesterharze,  
Siliconharze und Imidharze. Aufgrund ihres ausgewogenen Ei-  
genschaftsprofils hinsichtlich dielektrischer Eigenschaften,  
Temperaturstabilität und Verarbeitungsverhalten sowie der gu-  
ten Verträglichkeit mit dem Isoliersystem haben sich jedoch  
35 Epoxidharze bewährt. Insbesondere haben sich aber aromatische  
Glycidylether bewährt. Als Härter und/oder Beschleuniger wer-

den bei Bändern bevorzugt aminische Verbindungen eingesetzt. Zur problemlosen Verarbeitung ist eine gewisse Flexibilität der noch nicht ausgehärteten Bänder notwendig, um sie ohne Falten- und Taschenbildung auf die Unterlage wickeln zu können. Vorteilhaft ist zudem eine leichte Eigenklebrigkei, um ohne die zusätzliche Fixierung mit Klebebändern arbeiten zu können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen halbleitenden Bänder erfolgt nach den für die Herstellung von Isolierbändern üblichen Verfahren. Dabei kommen Lösungen der Bindemittel zum Einsatz, in denen der halbleitende Füllstoff dispergiert ist. Durch die Konzentration des Bindemittels und des Füllstoffs in der Lösung wird die Viskosität und damit der Auftrag auf das Gewebematerial bestimmt. Die Gewebematerialien werden als mehr oder weniger breite Bänder entweder durch die Lösung gezogen und/oder damit besprüht. Danach passiert das Band eine horizontale oder vertikale Trockenstrecke bei erhöhter Temperatur und/oder im Gasstrom, um das Lösungsmittel abzuziehen. Anschließend wird das Band aufgewickelt.

Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen halbleitenden Bänder können in der Fertigung von Hochspannungstransformatoren als Potentialausgleich eingesetzt werden. Ebenso können diese aber auch ganz allgemein in elektrischen Maschinen, insbesondere Hochspannungsmaschinen, Transformatoren und Drosseln eingesetzt werden, wenn zum Potentialausgleich halbleitende Schichten mit einem definierten Oberflächenwiderstand im Bereich zwischen 1 und 100 k $\Omega$ /square eingesetzt werden sollen. Im Folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele verdeutlicht:

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bänder  
Zur Imprägnierung des Bandes wird ein Gewebeband als Trägermaterial mit definierter Geschwindigkeit durch einen mit dem Imprägnierharz gefüllten Behälter gezogen. Der Imprägnier-

harzvorrat wird vor und während der Versuchsdurchführung kontinuierlich gerührt, um ein Absetzen des leitfähigen Füllstoffs zu verhindern. Nach der Imprägnierung wird das Glimmschutzband durch einen Trockenturm mit 4 voneinander unabhängig regulierbaren Heizzonen geführt. In den angeführten Beispielen wurde mit folgenden Trockenbedingungen gearbeitet:  
5  $\delta_1=90^\circ\text{C}$ ,  $\delta_2=140^\circ\text{C}$ ,  $\delta_3=110^\circ\text{C}$ ,  $\delta_4=70^\circ\text{C}$ , Bandgeschwindigkeit:  
 $20 \text{ cm/min.}$

## 10 **Beispiele 1 - 6**

In den Beispielen 1 - 6 wurden mit Antimon-Zinn-Oxid gecoateter Glimmer als elektrisch leitfähiger Füllstoff eingesetzt. Die Zusammensetzung der Bindemittel ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Zur Erläuterung sind in Tabelle 1 die Bedeutung  
15 der Symbole angegeben. Als Gewebematerial wurde ein Glasgewebeband (Breite 50mm, Dicke 0,2mm, Flächengewicht ca.  $200\text{g/m}^2$ ) verwendet. Die Herstellung erfolgte analog der oben beschriebenen Vorschrift. Zu erkennen ist der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf den elektrischen Widerstand der Bänder (Beispiele 1-5), sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (Beispiel 1,6). Die in Klammern angegebenen Werte geben die  
20 Messergebnisse an verschiedenen Stellen des Bandes wieder und zeigen die geringe Streuung.

**Tabelle 1:**

Komponente	Kürzel
Epoxy-Novolack Ep-Wert: 5,56 mol/kg; Viskosität bei 80°C: 1500 mPas	EP 1
Ethylmethylketon	MEK
Dimethylformamid	DMF
Dicyandiamid	DICY
2-Methylimidazol	2 MI
mit Antimon dotierter Zinnoxid beschichteter Glimmer Dichte: 3,6 g/cm³, Teilchengröße < 15 µm (Laserbeugung), Masseverhältnis Glimmer / Mischoxid: ca. 1:1, Masseverhältnis Sb / Sn: 15 / 85	F 1

**Tabelle 2:**

Bei-spiel	EP 1 MT	MEK MT	DMF MT	2-MI MT	DICY MT	F 1 MT	Füllstoff-Anteil % <sup>1)</sup>	Widerstand kOhm/square
1	100	30	20	0,1	5	50	32,3	17,5 (16,1;18,8;17,2;18,1;17,3)
2	100	35	20	0,1	6	55	34,2	8,7 (7,5; 8,3; 9,4; 9,6; 8,7)
3	100	50	20	0,1	5	75	41,7	1,2 (1,0; 1,2, 1,2 1,3; 1,3)
4	100	30	20	0,1	5	30	22,2	90,5 (87,3; 91,0; 93,6; 89,5; 91,1)
5	100	30	20	0,1	5	45	30,0	50,1(47,5; 49,6; 51,1 52,5; 49,8)
6	100	30	20	0,1	5	50	32,3	15,5(16,1; 14,3; 14,8; 15,1; 17,2)

5 <sup>1)</sup> Gew. % bezogen auf Feststoffe im Bindemittel

Der Widerstand der Bänder wird an einem 50mm breiten Band auf 50 mm Länge gemessen.

Die Prüflinge (5 Stück/Formulierung) werden jeweils mit zwei 10mm breiten und 50 mm langen Leitsilberelektroden versehen, die in 50 mm Abstand parallel zueinander aufgetragen werden. Die Leitsilberelektroden werden mittels Krokodilklemmen kontaktiert und der jeweilige Oberflächenwiderstand mit einem Multimeter (Messspannung < 10V) gemessen.

Vor der Prüfung werden die Bänder in einem Laborofen 5 Stunden bei 130°C ausgehärtet.

10 Wie die Wiederholung des Beispiels 1 als Beispiel 6 zeigt, kann von einer zufrieden stellenden Reproduzierbarkeit der elektrischen Bandeigenschaften ausgegangen werden. Ebenso ist eine nur geringe Streuung der elektrischen Bandeigenschaften 15 entlang des Bandes zu erkennen.

**Patentansprüche**

1. Band aus einem Gewebematerial, welches mit einem füllstoffhaltigen Bindemittel imprägniert ist, wobei der Füllstoff im überperkolierten Zustand im Bindemittel einen Oberflächenwiderstand im Bereich 1 - 100 kOhm/square bewirkt.
- 5 2. Band nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff mit einer Schicht aus einem Antimon-Zinn Mischoxid überzogen ist.
- 10 3. Band nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Dicke der Beschichtung des Füllstoffs im Bereich eines nm bis einiger hundert µm liegt.
- 15 4. Band nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Füllstoff ausgewählt ist aus folgender Gruppe: Kalium-Titanat, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund), Kreide, Talk, Bariumsulfat, SiO<sub>2</sub> (Quarz), Quarzgutmehl, Kaolin, Titandioxid, Titanate und/oder Glimmer.
- 20 5. Verwendung des Bandes nach einem der vorstehenden Ansprüche in elektrischen Maschinen, Hochspannungsmaschinen, Transformatoren, Drosseln und/oder zum Potentialausgleich bei Hochspannungstransformatoren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2005/050467

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 H01B1/20 H01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 39 285 C1 (SIEMENS AG) 27 April 2000 (2000-04-27) page 3, line 19 – line 25; examples 6-8; table 5	1-5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search  18 May 2005	Date of mailing of the International search report  25/05/2005
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Lehnert, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
**PCT/EP2005/050467**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19839285	C1	27-04-2000	WO 0013191 A1	09-03-2000
			DE 59903350 D1	12-12-2002
			EP 1118086 A1	25-07-2001
			US 6645886 B1	11-11-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal Aktenzeichen  
PCT/EP2005/050467

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 H01B1/20 H01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 39 285 C1 (SIEMENS AG) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 3, Zeile 19 – Zeile 25; Beispiele 6-8; Tabelle 5	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. Mai 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

25/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat	Aktenzeichen
PCT/EP2005/050467	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19839285	C1 27-04-2000	WO 0013191 A1	09-03-2000
		DE 59903350 D1	12-12-2002
		EP 1118086 A1	25-07-2001
		US 6645886 B1	11-11-2003